

LXIX.

Ueber die Uebelstände und Gefahren, welche die Anwendung einer arsenhaltigen Schwefelsäure mit sich bringt, und Mittel, sie bei der Darstellung davon zu befreien.

Von

Alph. Dupasquier.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. III. Série. Juin 1846.*)

(Auszug.)

Die Schwefelsäure wird in vielen Fabriken aus arsenhaltigen Materialien dargestellt und ist so häufig mit Arsen verunreinigt, dass ihre Anwendung die grösste Aufmerksamkeit verdient; sie wird jetzt so mannigfach in der Industrie und zu pharmaceutischen Präparaten angewandt, dass ein Uebertragen ihres Arsengehaltes auf andere, mit Schwefelsäure dargestellte Producte vom grössten Nachtheil für den Gesundheitszustand werden kann. Wenn man nun bedenkt, welch grosse Quantitäten derselben täglich zur Darstellung des Jods, der Salpetersäure, des schwefelsauren Natrons und des kohlen-sauren Natrons aus diesem, ferner so vieler organischer Säuren, der Stearinkerzen u. s. w. verbraucht werden, so geht deutlich genug hervor, dass diese Verunreinigung grosse Gefahr bringen kann.

Es giebt allerdings Fälle, in welchen eine arsenhaltige Schwefelsäure eben so wenig Arsen in dem mittelst derselben dargestellten Producte hinterlässt, als eine reine Säure; allein es ist dieses keinesweges überhaupt der Fall und es sind in neuerer Zeit bereits verschiedene Abhandlungen über die Verunreinigung mancher chemischer Präparate durch Arsen bekannt gemacht.

Der Verfasser unternahm in Folge dessen eine Bearbeitung dieses Gegenstandes, um Mittel zu suchen, wodurch man gleich bei der Fabrication die arsenhaltige Schwefelsäure vom Arsengehalte befreien könnte, und stellte zu diesem Zwecke zunächst Versuche an, um den Zustand, in welchem das Arsen in der Säure, und in welchen Quantitäten es wenigstens in den meisten Fällen

in derselben enthalten ist, kennen zu lernen. Der günstige Erfolg der Untersuchung ist in Folgendem enthalten.

I. Ueber den Zustand, in welchem das Arsen in den arsenhaltigen Schwefelsäuren vorkommt.

Der Verfasser hatte in einer früheren Abhandlung die Meinung ausgesprochen, dass bei dem Glühen der Vitriole und dem Zusammentreten der Dämpfe mit denen der salpetrigen Säure aus der arsenigen Säure wohl Arsensäure entstehen könnte; diese Ansicht weicht von der Vogel's zu München ab, welcher annimmt, dass das Arsen nur als arsenige Säure in der Schwefelsäure enthalten sein könne. Kochende Schwefelsäure nimmt nach ihm mehr als ein Drittel ihres Gewichtes arsenige Säure auf, wovon sich der grösste Theil beim Erkalten wieder ausscheidet, ohne dass sich dabei Arsensäure und schwellige Säure erzeugt.

Orfila dagegen ist der Meinung, dass das Arsen sowohl als arsenige Säure wie als Arsensäure in der Schwefelsäure vorkomme; er schliesst dieses daraus, dass während der Darstellung der Säure das Arsen so lange mit Salpetersäure in Berührung bleibt, und dass man nach Vogel's Beobachtung in der Mutterlauge von der Darstellung des schwefelsauren Kali's arsensaures Kali findet.

Die Versuche des Verfassers bestätigten nun die Angabe Vogel's, dass man beim Kochen von Schwefelsäure mit arseniger Säure nicht schweifige Säure und Arsensäure erhält; Vogel nahm zu seinen Versuchen conc. Säure von 60°, der Verf. wandte eine Säure von 50° an und versetzte diese mit der Lösung von so viel arseniger Säure in Wasser, als gewöhnlich in den arsenhaltigen Schwefelsäuren vorkommt. Dieses Gemisch wurde in einer Retorte erhitzt und das Destillat fractionirt gesammelt; die ersten wässrigen Theile waren arsenfrei, die letzteren dagegen, als die Säure sich concentrirt hatte, blieben nach der Destillation arsenhaltig. Nach der Neutralisation mit Ammoniak gab die Säure mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, sie enthielt also nur arsenige Säure, und man muss hieraus also den Schluss ziehen, dass Vogel's Angabe richtig ist.

Nach den Versuchen des Verfassers wird die übergelassene Säure keineswegs durch eine wirkliche Verflüchtigung der arsenigen Säure zu Anfang und eben so wenig zu Ende der Operation

arsenhaltig, die Verunreinigung geschieht nur durch das Mitfortreissen der aufspritzenden Masse, durch die übergehenden schwefelsauren Dämpfe.

Um nun weiter die Natur dieses arsenikalischen Productes zu erkennen, wurde eine Säure von 50°, so wie sie aus der Bleikammer kommt, vorsichtig aus einer gläsernen Retorte destillirt und 5mal unterbrochen, und nachdem der Rückstand in der Retorte bis auf $\frac{1}{8}$ eingeeengt war, jeder Bruchtheil für sich untersucht.

Der zuerst übergegangene Bruchtheil liess weder im Marsh'schen Apparate noch durch Schwefelwasserstoff Arsen erkennen.

Der zweite Theil enthielt ebenfalls kein Arsen.

Der dritte Theil war schon fast concentrirte Säure und war frei von Arsen.

Der vierte und fünfte Theil waren concentrirte arsenfreie Säure.

Bei weiterer Destillation des in der Retorte enthaltenen letzten Sechstels spritzte der Inhalt und warf die Masse bis in den Retortenhals; erst hierdurch wurde die Säure arsenhaltig und es ergaben die Versuche mit Bestimmtheit, dass die arsenige Säure nicht durch Verflüchtigung, sondern durch Ueberreissen der aufgespritzten kochenden Masse mit den Dämpfen der Schwefelsäure arsenhaltig wird.

Es wurde nun der Rückstand in der Retorte zur Trockne destillirt und der feste, weisse Rest geprüft. Dieser liess durch Silberlösung Arsensäure erkennen und war im Uebrigen eine nicht unbedeutende Menge schwefelsaures Eisen. Es ist mithin das Arsen allerdings auch als Arsensäure in der Schwefelsäure enthalten und es ist diese gewiss bei der Darstellung durch die Einwirkung der salpetrigsauren Dämpfe entstanden.

Um die Quantitäten einigermassen kennen zu lernen, in welchen das Arsen in der Säure vorkommt, wurden verschiedene Proben von einer und derselben Fabrik, in welcher die Säure aus Vitriolen dargestellt wird, in Quantitäten von 200 Grm. angewandt und das Arsen als Schwefelarsen ausgefällt. Die so behandelte Säure wurde dann im Marsh'schen Apparate auf die Vollkommenheit ihrer Ausfällung geprüft, der Schwefelniederschlag wurde dann

mit Salpetersäure behandelt, um die darin enthaltene Menge Schwefelzinn zu bestimmen, und die Arsensäure aus dem Schwefelarsen berechnet.

Auf diese Weise zeigte es sich, dass ein Kilogramm Schwefelsäure von 50—54° ungefähr 1 Grm. Arsensäure, und dass die concentrirte Säure von 66° ungefähr 1,35—1,4 Grm. davon enthält.

II. Mittel zur Reinigung der Schwefelsäure bei der Fabrication.

Um die Reinigung der Schwefelsäure zu bewerkstelligen, versuchte der Verfasser drei verschiedene Wege: 1) Salzsäure, 2) Schwefelwasserstoff, 3) Schwefelalkalien. Allein es gab nur der letztere Weg ein vollkommen günstiges Resultat; die Anwendung der Salzsäure, um das Arsen als Chlorarsen zu verflüchtigen, und die des Schwefelwasserstoffes, um es als Schwefelarsen auszufällen, hinterliess stets eine arsenhaltige Säure. Schwefelalkalien dagegen fällten das Arsen vollkommen aus und zwar sämmtliche gleich vollkommen. Das Schwefelbaryum hat indessen so viele Vorzüge vor den übrigen, da es nichts Fremdes in der Säure zurücklässt, dass dieses ohne weiteres angewandt zu werden verdient.

Bei der Anwendung des Schwefelbaryums soll die Schwefelsäure so wie sie aus den Bleikammern kommt, wo sie 50—55° des Aräometers zeigt, genommen werden, bei grösserer Concentration ist die Ausfällung der Schwefelsäure schwieriger. Es ist ferner nach Versuchen im Kleinen vortheilhafter, die Säure bis auf 90—100° zu erwärmen, und der Verfasser hält es für gut, krystallisirtes Schwefelbaryum und nicht die Lösung desselben anzuwenden, weil sich daraus der Schwefelwasserstoff langsamer entwickeln wird.

Anmerk. Das vom Verfasser vorgeschlagene Verfahren wird schon seit längerer Zeit auf der Schwefelsäurefabrik zu Ocker am Harz angewandt, und man gewinnt dadurch aus sehr arsenhaltigen Materialien eine reine Säure.

D. Red.